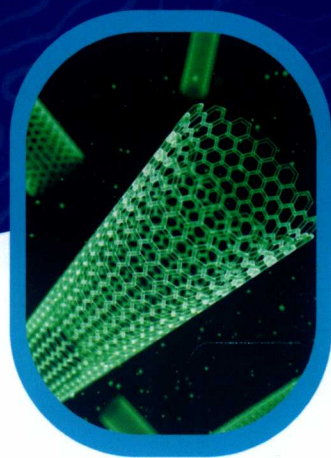


# 碳纳米材料制备 及其应用研究

李银峰 王朝勇 著

TANNAMI CAILIAO ZHIBEI  
JIQI YINGYONG YANJIU



中国原子能出版社

# 碳纳米材料制备 及其应用研究

李银峰 王朝勇 著

中国原子能出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

碳纳米材料制备及其应用研究 / 李银峰, 王朝勇著.

— 北京: 中国原子能出版社, 2018. 6

ISBN 978-7-5022-9198-3

I. ①碳… II. ①李… ②王… III. ①碳—纳米材料  
—材料制备—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 147092 号

## 内 容 简 介

纳米材料是处于纳米量级的新一代材料,在各研究领域均有广泛应用。本书对碳纳米材料制备及其应用进行了研究,主要内容包括:碳纳米材料的制备、碳纳米材料的表征、碳纳米材料的光电器件应用、碳纳米复合材料、富勒烯的传感应用、碳纳米管的传感应用、石墨烯的传感应用等。本书内容新颖、结构严谨、层次分明,是一本值得学习研究的著作。

## 碳纳米材料制备及其应用研究

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 张 琳

责任校对 冯莲凤

印 刷 三河市铭浩彩色印装有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 13.5

字 数 242 千字

版 次 2019 年 3 月第 1 版 2019 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-9198-3 定 价 53.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: [atomep123@126.com](mailto:atomep123@126.com)

发行电话: 010-68452845

版权所有 侵权必究

## 前 言

随着纳米技术的飞速发展,纳米材料已成为一种新型材料。纳米材料具有独特的物理化学性质,如小尺寸效应、巨大比表面积、极高的反应活性、量子效应等,这些特性使纳米科学成为当今世界三大支柱科学之一。碳纳米材料是纳米材料领域重要的组成部分,碳基纳米材料是指分散相至少有一维小于 100 nm 的碳材料。分散相可以由碳原子组成,也可以由其他原子(非碳原子)组成。到目前为止,发现的碳基纳米材料有富勒烯、碳纳米管、石墨烯、荧光碳点及其复合材料。碳基纳米材料在硬度、耐热性、光学特性、耐辐射特性、电绝缘性、导电性、耐化学药品特性、表面与界面特性等方面都比其他材料优异,可以说碳基纳米材料几乎包括了地球上所有物质所具有的特性,如最硬—最软,全吸光—全透光,绝缘体—半导体—良导体,绝热—良导热等,因此具有广泛的用途。发展制备这些材料的新方法、新技术,研究这些材料不同的纳米结构对性质的影响,不仅有重要的理论价值,而且对能源和生命分析领域的快速发展也具有重要的实际意义。

碳纳米材料的性能主要取决于其本身的结构与形态,因而具有多样性特征,使得它们在储能、催化、传感器以及电子学、光学等领域展现出巨大的应用潜能。碳纳米材料由于高的比表面积和其较好的生物相容性,在生物电催化反应中起着重要作用,能够提高酶的直接电子传递速率,因而基于碳纳米材料构建的生物传感器灵敏度高、线性范围宽、重复性和稳定性能好。碳纳米材料是超级电容器研究最早和最成熟的一种,由其制备的超级电容器循环稳定性好,再通过和一些赝电容型电极材料复合,可使其比电容得到提高。另外,碳纳米材料作为燃料电池中的催化剂,能够提高燃料电池的能量密度、燃料利用率和抗中毒能力。

本书共 8 章,主要内容包括绪论、碳纳米材料的制备、碳纳米材料的表

## ▶▶▶ 碳纳米材料制备及其应用研究

征、碳纳米材料的光电器件应用、富勒烯的应用研究、碳纳米管的应用研究、石墨烯的应用研究、碳纳米复合材料。

本书的出版得到了河南城建学院青年骨干教师项目(990/G2016006)、科研能力提升工程项目(990/2016QY015)、河南省教育厅高等学校重点科研项目(18A530001, 990/Z2018008)、平顶山市科技局科技攻关项目(20170006.14, 990/Z2018026)等基金的资助,在此表示感谢。

全书由李银峰、王朝勇撰写,由于时间仓促,作者水平有限,书中难免存在错误、疏漏之处,恳请广大读者批评指正,不吝赐教。

作者

2018年3月

# 目 录

|       |                          |    |
|-------|--------------------------|----|
| 第 1 章 | 绪论 .....                 | 1  |
| 1.1   | 碳纳米材料 .....              | 1  |
| 1.2   | 碳纳米材料的分类 .....           | 2  |
| 1.3   | 碳纳米材料的性能 .....           | 5  |
| 1.4   | 碳纳米材料的应用现状及前景 .....      | 9  |
| 第 2 章 | 碳纳米材料的制备 .....           | 15 |
| 2.1   | 富勒烯的制备 .....             | 15 |
| 2.2   | 金刚石的制备 .....             | 18 |
| 2.3   | 碳纳米管的制备 .....            | 23 |
| 2.4   | 碳纳米纤维的制备 .....           | 28 |
| 2.5   | 石墨烯的制备 .....             | 31 |
| 第 3 章 | 碳纳米材料的表征 .....           | 42 |
| 3.1   | 碳纳米材料的表征分析 .....         | 42 |
| 3.2   | 碳纳米材料的形貌分析技术 .....       | 50 |
| 3.3   | 碳纳米材料的成分、结构、价键分析技术 ..... | 56 |
| 3.4   | 碳纳米材料的表面分析技术 .....       | 75 |
| 第 4 章 | 碳纳米材料的光电器件应用 .....       | 80 |
| 4.1   | 碳纳米材料的场致发射 .....         | 80 |
| 4.2   | 储氢、储锂碳纳米材料 .....         | 82 |
| 4.3   | 碳纳米材料太阳能电池 .....         | 84 |
| 4.4   | 碳纳米材料在燃料电池中的应用 .....     | 91 |
| 4.5   | 碳纳米材料在有机发光二极管的应用 .....   | 92 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 第 5 章 富勒烯的应用研究 .....    | 96  |
| 5.1 富勒烯的生物传感应用 .....    | 96  |
| 5.2 富勒烯在光电领域的应用 .....   | 97  |
| 5.3 富勒烯在催化领域的应用 .....   | 111 |
| 5.4 富勒烯在医药领域的应用 .....   | 112 |
| 5.5 富勒烯的其他应用 .....      | 113 |
| 第 6 章 碳纳米管的应用研究 .....   | 115 |
| 6.1 碳纳米管的生物传感应用 .....   | 115 |
| 6.2 碳纳米管的环境分析应用 .....   | 121 |
| 6.3 碳纳米管的医药领域应用 .....   | 130 |
| 6.4 碳纳米管在存储器件中的应用 ..... | 150 |
| 第 7 章 石墨烯的应用研究 .....    | 153 |
| 7.1 石墨烯的生物传感应用 .....    | 153 |
| 7.2 石墨烯的环境分析应用 .....    | 158 |
| 7.3 石墨烯的医药领域应用 .....    | 163 |
| 7.4 石墨烯在超级电容器中的应用 ..... | 170 |
| 7.5 石墨烯的其他应用 .....      | 175 |
| 第 8 章 碳纳米复合材料 .....     | 177 |
| 8.1 碳纳米复合材料概述 .....     | 177 |
| 8.2 碳纳米复合材料的分类 .....    | 182 |
| 8.3 碳纳米复合材料的制备 .....    | 186 |
| 8.4 碳纳米复合材料的应用 .....    | 195 |
| 参考文献 .....              | 202 |

# 第 1 章 绪论

碳元素广泛存在于茫茫苍穹的宇宙间和浩瀚无垠的地球上。按照原子比率的顺序,在太阳系的元素和同位素中,碳的丰度列第 4 位;而整个宇宙所有元素中,碳的丰度列第 6 位;在地球上碳的丰度则列第 14 位。由于碳十分丰富,并能形成复杂的化合物,它在宇宙的进化过程中起着重要作用,是宇宙中前期生物分子进化的关键元素。作为一切生物有机体的骨架元素,碳也是地球上产生生物的基础。当今世界,碳质材料和碳基复合材料在日常生活和工业领域得到广泛的应用。另外,以碳为主要构成元素的有机化学及其发展为塑料、橡胶和纤维三大合成材料奠定了基础,而这些合成材料又为人们创造了一个绚丽多彩的新世界。新近发现的富勒烯、碳纳米管和石墨烯则将进一步为人类广泛利用其特异性能开拓出无限的前景。

## 1.1 碳纳米材料

纳米科技从 20 世纪 80 年代发展到现在,从制备方法到各个领域的应用研究都取得了举世瞩目的成就。碳元素是元素周期表中唯一的一种具有从零维到三维同素异形体的元素。碳原子凭借其独特的杂化方式和多变的成键特点,形成了极为丰富的碳材料家族。多变的杂化方式既确定了碳基分子特有的空间构型,还决定了碳基纳米材料的优良性质。

碳纳米材料是指分散相尺度至少有一维小于 100 nm 的碳材料,其分散相既可以由碳原子组成,也可以由非碳原子组成。碳材料是目前研究和应用很广泛的材料,碳材料的发展虽经历了一个较为漫长的历程,从早期的石墨、金刚石和无定形碳,到富勒烯、碳纳米管和碳纤维,再到有序介孔碳和石墨烯的发现,一次又一次地引起了科学界的研究热潮,其中富勒烯和石墨烯的发现者获得了诺贝尔奖。碳纳米材料具有的特殊物理化学性质、化学稳定性、热稳定性、电子和光学性质等特性,使得它们在催化、传感、锂电池、

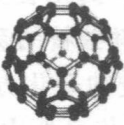
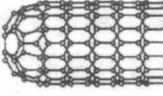
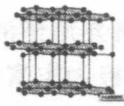
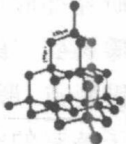


药物输送、生物成像等诸多领域有着巨大的应用前景,是当之无愧的纳米材料中的“明星”。

## 1.2 碳纳米材料的分类

纳米材料按其结构可以分为三类:具有原子团簇和纳米微粒的称为零维纳米材料;晶粒大小在两个方向在纳米范围内的称为一维纳米材料;具有纳米尺寸的称为二维纳米材料以及各种形式的复合材料。如前所述,碳原子凭借其独特的杂化方式和多变的成键特点,形成了极为丰富的碳家族。由碳元素组成的碳纳米材料是指其微观结构在某一或某几个维度方向上受到纳米尺度限制的材料。因此,从维度上可将碳纳米材料划分成零维碳纳米材料、一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和三维碳纳米材料(表 1-1)。事实上,没有任何元素能像碳这样作为单一元素可形成从零维富勒烯、一维碳纳米管、二维的石墨烯到三维的金刚石和石墨如此之多的结构与性质完全不同的物质。

表 1-1 各种不同的碳材料及特征

| 维数      | 零维                                                                                  | 一维                                                                                  | 二维                                                                                  | 三维                                                                                   |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 碳的同素异形体 | 富勒烯                                                                                 | 碳纳米管                                                                                | 石墨烯                                                                                 | 金刚石                                                                                  |
| 原子杂化    | $sp^2 + sp^3$                                                                       | $sp^2 + sp^3$                                                                       | $sp^2$                                                                              | $sp^3$                                                                               |
| 晶体类型    | 面心立方                                                                                | 平面三角晶                                                                               | 密排六方                                                                                | 面心立方                                                                                 |
| 晶格常数    | $a=1.417$                                                                           | $a=d+0.32$                                                                          | $a=0.412$<br>$c=0.335$                                                              | $a=0.154$                                                                            |
| 结构示意图   |  |  |  |  |
| 形态      | 单晶、薄膜                                                                               | 分子纤维                                                                                | 分子纤维、微晶、<br>单晶、定向结晶                                                                 | 微晶、单晶、<br>粒状、薄膜                                                                      |
| 特征      | 半导体性<br>催化功能<br>强磁性<br>超导性                                                          | 导电性<br>高强度<br>催化功能                                                                  | 导电性<br>催化功能<br>插层                                                                   | 高强度<br>高热传导性<br>高耐热性<br>耐磨蚀性                                                         |

### 1.2.1 零维碳纳米材料

自20世纪80年代起,  $C_{60}$  分子为代表的富勒烯家族的发现, 开拓了零维尺度碳材料的研究领域。之后, 掺杂富勒烯、碳纳米球、空心碳纳米胶囊、碳包覆的金属纳米颗粒、金属包覆富勒烯等零维碳纳米材料被相继制备出来。事实上, 零维纳米材料的典型代表是纳米颗粒, 一般为球形或类球形。由于尺寸小、比表面积大和量子尺寸效应等原因, 常具有不同于常规固体材料的特殊性质。尤其当材料的尺寸减小到数个至数十个纳米时, 原来是良导体的材料会变成绝缘体, 原来是典型共价键无极性的绝缘体的电阻会大幅下降, 最终转变为导体, 原来是P型的半导体也可能会变为N型。

可见, 材料的物理化学性质强烈依赖于材料的结构状态。零维碳纳米材料的结构主要是以碳纳米颗粒为主, 常见的有无定形碳、炭黑、纳米金刚石、纳米石墨、富勒烯( $C_{60}$ )、碳纳米笼及含碳的类纳米颗粒和原子团簇结构的纳米复合材料等。由于这些新型碳纳米颗粒材料具有不同的形貌、结构和尺寸, 从而使其具有独特的物理和化学性质, 由此使它们在众多领域具有潜在的应用价值。譬如, 炭黑作为一种具有准石墨微晶结构的黑色粉末状碳纳米材料, 其单个粒子的形状近乎于球形或者类球形, 其直径一般为10~300 nm。炭黑的尺寸分布不同, 其结构性能也会大不一样, 导致在色素及橡胶工业中产生不同的功能。

$C_{60}$  开拓了从平面低对称性分子到全对称的球形分子研究的新领域。随后,  $C_{70}$  和  $C_{80}$  等物质相继被发现, 这些具有相似中空笼状结构的物质已经广泛地影响到物理、化学、材料化学、生命以及医药科学等领域, 极大地丰富和提高了科学理论, 同时也显示出巨大的应用前景。作为碳纳米管的副产物, 空心碳纳米笼是由多层石墨层片形成的一种空壳状纳米碳材料, 其孔径一般在2~100 nm之间, 表面结构类似于多孔碳, 拥有较大的比表面积, 因此可以被广泛地应用于纳米反应容器、吸附剂、光学仪器和电化学中的超级电容器等。另外, 碳纳米笼还可以应用于药物传输、酶和蛋白质的保护以及感应器和储存材料中。

### 1.2.2 一维碳纳米材料

富勒烯家族的发现, 加速了碳材料家族的迅猛发展势头, 也促进了人们寻找新一代碳同素异形体的极大热情。日本科学家饭岛纯雄(S. Iijima)于1991年用高分辨透射电镜发现了多层管状结构的碳纳米材料——碳纳米管,

受到了科学工作者的广泛关注。按照研究者的共识,一维碳纳米材料主要有碳纳米管、碳纳米纤维和碳基一维异质结构等。一维碳纳米材料中,碳纳米管和碳纳米纤维在早期并没有明确的划分。目前,公认的分类主要是按照一维碳纳米材料的直径进行划分的。一般认为碳纳米管的直径在 50 nm 以下,内部为中空结构;碳纳米纤维的直径在 20~200 nm,由多层石墨卷曲而成。

作为一维碳纳米材料的典型代表,碳纳米管中每个碳原子和其他三个相邻碳原子相接,所以它的碳原子也是以  $sp^2$  杂化方式为主,同时也存在  $sp^3$  杂化键。由单层或多层石墨烯片卷曲而成的无缝中空管,具有奇异的物理及化学性能。由于它具有独特的中空结构、良好的导电性、大的比表面积、适合电解质离子迁移的孔隙,以及交互缠绕可形成纳米尺度的网络结构,因而被认为是超级电容器尤其是高功率的超级电容器理想的电极材料,近年来引起了广泛的关注并成为该领域研究的热点之一。碳纳米纤维除了具有化学气相沉积法生长的普通碳纤维低密度、高比模量、高比强度、高导电性、高热稳定性等特性外,还具有缺陷数量少、长径比大、比表面积大、结构致密等优点,在催化剂载体、锂离子二次电池阳极材料、双电层电容器电极、高效吸附剂、分离剂、结构增强材料等领域都有着广泛的应用。

### 1.2.3 二维碳纳米材料

石墨烯(graphene)是二维碳纳米材料的代表。它是由碳原子经  $sp^2$  杂化紧密排列而成的二维周期性蜂窝状网络结构。石墨烯中 C—C 键长约为 0.142 nm。每个碳原子与最近邻的三个碳原子间形成三个  $\sigma$  键,而剩余的一个 p 电子垂直于石墨烯平面,与周围碳原子的 p 电子形成  $\pi$  键。从结构上看,石墨烯是组成其他碳材料的基本单元:它可以翘曲成零维的富勒烯,卷曲成一维的碳纳米管,以及堆垛成为三维的石墨。

石墨烯按其层数分类,可分为单层(monolayer)、双层(bilayer)和少层(few layers)石墨烯。单层石墨烯是一种带隙为零的半金属,费米能级处的态密度为零,仅通过电子的热激发进行导电。双层石墨烯虽然带隙为零,但表现出一定的半导体性,其电子能量与动量之间不再表现出线性关系,通过在垂直方向施加电场,可以调控其带隙。而对于三层或更多层(十层以下)的石墨烯,其能带结构变得较为复杂。

近年来,一种新型的石墨烯基纳米材料——石墨烯纳米带(graphene nanoribbon)受到广泛关注。顾名思义,石墨烯纳米带是指将石墨烯二维平面内某一方向上的尺度限制在 100 nm 以内形成的条带状二维平面结构。限域的宽度和丰富的边缘构型赋予其具有许多不同于二维大面积石墨烯的性质和

应用。鉴于其结构特点,更多的科研工作者将其归类于准一维碳纳米材料。

### 1.2.4 三维碳纳米材料

三维碳纳米材料是一类非常重要的碳纳米材料,是由大量零维、一维和二维碳纳米材料的一种或一种以上在保持界面清洁的条件下组成的系统,其界面原子所占比例较高。常见的三维碳纳米材料主要有碳泡沫、多孔碳(介孔碳、大孔碳)、碳纳米管泡沫和碳纳米管束三维结构等。

碳泡沫一般是由树脂、沥青通过热解得到的具有五边形或者球形孔状结构的材料,具有较大的开孔和柱状韧带结构,其石墨程度并不高。碳泡沫特有的三维微孔结构使得其具有良好的吸附性能,此外,孔径的可控制备为其进一步的应用提供了较大的扩展空间。多孔碳材料一般可分为纳米孔、微米孔、介孔和大孔碳等类型。由于制备方法的不同,可分别通过有机碳化和模板法等得到具有上述多孔类晶态和无定形碳组成的多孔碳材料。碳纳米管泡沫一般通过化学气相沉积(CVD)来制备,生长过程需要特定的基底,再用选择性溶剂除去基底可得到三维结构的碳纳米管泡沫,其比表面积较大,具有完整的三维结构和良好的吸附性能。碳纳米管束三维结构一般借助沉积法将碳纳米管进一步通过组装而得到,其纳米结构在一定范围内比较有序,分散均一。

三维碳纳米材料具有独特的电学、磁学和光学性质,具有广阔的应用前景。以CNTs为基础的泡沫及三维束结构的材料不仅具有纳米尺寸,而且仅由单一元素构成,可根据其电子结构得到各种各样的晶体管结构,在纳米、微米电子器件领域有广阔的应用前景。此外,由于三维碳纳米管中存在的堆积孔结构和中空管结构,使得材料具有较高的比表面积,在气体吸附分离领域和传感领域也具有潜在的应用价值。另外,碳纳米泡沫纤细的网中包含有数千个碳原子,相互交错后会产生一定的磁性,在电子元件和分离科学中可能具有不同寻常的应用。

## 1.3 碳纳米材料的性能

### 1.3.1 碳纳米材料纳米效应

当粒子尺寸进入纳米量级时,其大量的界面和高度弥散性通过短程扩

散途径使得材料具有高的扩散率,与物质粗晶态表现出的性能有所不同。碳纳米材料由于其特有的纳米尺寸结构,与碳的宏观同素异形体(如石墨、金刚石等)明显不同,因而具有独特的纳米效应。这些特性与其他组成的纳米材料所具有的一样,包括小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应。例如,纳米微粒尺寸小、比表面大,纳米粒子粒径的减小,最终会引起表面原子活性的增大,从而引起纳米粒子表面输送和构型的变化,以及表面电子自旋构象和电子能谱的变化。碳纳米微粒具有小尺寸和高表面能,位于表面的原子占相当大的比例。当粒子尺寸减小时,费米能级附近的电子能级便出现了由准连续变为离散能级的现象。与宏观物体相比,纳米微粒包含的原子数有限,当能级间距大于静电能、光能时,就导致纳米微粒的电、光特性与宏观特性显著不同。将一些发光试剂通过修饰手段或者其他相互作用功能化到碳纳米管、石墨烯等碳纳米材料的表面,可借助碳纳米管和石墨烯的纳米效应获得的具有发光活性的碳纳米管复合物材料,对信号探针的检测灵敏度会起到一定的增敏效应。

### 1.3.2 碳纳米材料物理特性

碳纳米材料具有优良的室温和高温力学性能、抗弯强度、断裂韧性,使其在切削刀具、轴承、汽车发动机部件等诸多领域都有着广泛的应用,并在许多超高温、强腐蚀等苛刻的环境下发挥了其他材料不可替代的作用,因而具有广阔的应用前景。例如,碳纳米管尤其是单壁碳纳米管具有带隙、能确定的能带与子带结构,可作为光学和光电子应用领域的理想材料。此外,它也具有特殊的热学性能,其结构中电子具有较高的平均自由程,所以导热性能良好。最新的研究表明,碳纳米管的中空内腔不仅可以充当微型试管、模具或模板,而且将其他一些特定物质封存在这个约束空间内后可进一步研究在宏观条件下观察不到的一些结构和行为,对一些反应的过程机制研究具有实际的意义。目前,利用碳纳米管的场发射特性制造的平面显示器件已经接近实用。利用碳纳米管的半导体特性研制新型电子器件的工作也已全面展开。再如,石墨烯中碳—碳键的距离仅为  $0.142\text{ nm}$ ,碳原子之间的连接非常柔韧,当施加有外力的时候,其碳原子面会弯曲变形从而保持结构的稳定,避免碳—碳键的破裂。超短的键长以及键与键之间柔韧的连接使得石墨烯成为迄今为止发现的世界上力学强度最大的材料,其断裂强度达到了  $42\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ,这个强度是钢的 200 倍。石墨烯这种超强的力学性能使得其被作为一种理想的增强填料被广泛添加到高分子树脂、聚合物基金属氧化物中以增强各种材料的力学性能。另外,其载流子迁移率达  $1.5\times 10^4$

$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 是目前已知的具有最高迁移率铟化铟材料的 2 倍, 超过商用硅片迁移率的 10 倍, 在特定条件下(如低温骤冷等), 其迁移率甚至更高; 石墨烯的热导率可达  $5 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 是金刚石的 3 倍; 石墨烯还具有室温量子霍尔效应等特殊性质。此外, 碳纳米管和石墨烯具有特殊的光吸收和反射的一些特性, 其他光学特性诸如荧光、拉曼与光学非线性等均表现出了与众不同的特点。例如, 碳量子点是一种新型碳纳米材料, 相比于半导体量子点, 碳量子点具有独特的优势, 如较好的生物相容性和环境友好性; 相比于有机荧光染料, 碳量子点具有荧光稳定、激发波谱宽、适应性好等优点, 因此碳量子点有着广阔的研究和应用前景。碳量子点最引人注目的是其独特的光学性质。首先, 无论是从基础研究的角度, 还是从实际应用的角度考虑, 尺寸相关的发光性质都是碳量子点一个非常重要的性质。目前, 关于碳量子点的发光机理还没有被彻底地研究清楚, 辐射的激子重组被认为是一种可能的机理。不同的碳源和硝酸处理会得到不同尺寸和不同表面能量带隙的碳量子点, 这可以解释碳量子点的多色光致发光, 还可以解释碳量子点在不同波长光源激发下可以发出不同颜色的光。除了辐射的激子重组机理外, 从碳纳米管中发现的从 N 到 C 的电荷转移机理也被认为是一种可能的机制。

碳量子点的另一个重要特点是荧光上转换性质。上转换发光是指在长波长激发光的激发下体系发出短波长光子的现象, 即辐射光子能量大于所吸收的光子能量, 属于反斯托克斯现象。下转换发光或斯托克斯现象是指传统的光致发光现象, 指的是在短波长激发光的激发下, 体系发射出较长波长光子的现象, 所有的发光材料都遵从斯托克斯定律。研究人员已经合成了具有上转换荧光性质的碳量子点, 并认为碳量子点的上转换荧光性质可能是由于多光子过程, 即同时吸收两个或多个光子, 从而在比激发波长更短的波长处吸收光。

上述这些独特的物理特性使得碳纳米材料在纳米材料科学和生命科学等诸多领域中已成为了人们关注的焦点。

### 1.3.3 碳纳米材料电学特性

由于具有尺寸小和高度对称的结构特点, 多数碳纳米材料表现出了优异的电学性能。组成碳纳米管的每个碳原子有一个未成对电子处于垂直于层片的 p 轨道, 因此碳纳米管具有显著的量子效应和导电性能。由于卷曲的情况不同, 碳纳米管的电学特性可以表现为金属型或半导体型。例如, 由电弧法制得的多壁碳纳米管电导率很高, 其值的大小已经接近电子在碳纳米管管



道内弹道运输时的理论极限值;多壁碳纳米管最多能承载高达  $10^7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度,单壁碳纳米管中的金属型碳纳米管同样可以承载很大的电流密度。石墨烯的导带和价带由于相交于费米能级处,使得石墨烯成为零带隙半导体,从而显示出金属性。此外,石墨烯具有双极性电场效应,电荷能够在电子与空穴之间连续调谐,具有高的载流子浓度。石墨烯的  $\pi$  电子可以在完美的石墨烯平面内无障碍高速移动,其电子行为与无质量的狄拉克-费米子相似,可以在微米尺寸范围内传输而不被散射,这使得石墨烯具有优异的导电性,几乎比所有导电物质的电子传输速度都要快很多。

### 1.3.4 碳纳米材料化学特性

纳米材料具有一定的表面效应,主要是由于纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。纳米粒子表面原子配位数不足和高的表面能等性能,使这些原子易与其他原子相结合而稳定下来,故具有很高的化学活性。相对于石墨烯来说,碳纳米管的比表面积更高,而且电子传导能力较强,因此具有更多的化学反应位点。这种独特的电子结构使其能够有效地促进电子的传递。此外,碳纳米管的管壁和端口存在着显著的差别,其端口存在五元环和七元环结构,所以端口相对于管壁来说具有更高的化学活性,更易于在此处实现化学修饰。为此,碳纳米管被通过各种方式功能化后进行修饰电极的构筑,得到的修饰电极对蛋白质、有机分子、生物分子、环境污染物等表现出了良好的电化学催化性能,在一些化学分析检测应用中极大地提高了检测的灵敏度。有序介孔碳本身具有电催化性能,可以加快电子转移速度,对某些物质具有非常高的检测灵敏度、特殊的选择性、很好的稳定性,可以降低目标物的过电位,增加峰电流,改善分析性能。二者相比而言,结构上的差别使得有序介孔碳的电催化活性要高于碳纳米管。另外,有序介孔碳是催化剂的良好载体,各种金属、金属氧化物催化剂等可以固载在有序介孔碳上,得到具有高催化活性的复合催化剂材料,在有机化学催化、污染物降解、生物分子电催化等领域具有广泛的应用。

例如,石墨烯的基本结构骨架非常稳定,一般化学方法很难破坏其苯环结构;另外,大  $\pi$  共轭体系使其成为相对负电体系,可以和许多亲电试剂如氧化剂或卡宾试剂反应。石墨烯主骨架参与的反应通常需要比较剧烈的条件,因此石墨烯的反应活性更多地集中在它的缺陷和边界官能团上。目前,最多的是利用石墨烯氧化物上的官能团( $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  等)对石墨烯进行各种修饰。这些官能团以及相应的修饰,也为石墨烯的溶剂处理和性质

修饰提供了简易的手段。

## 1.4 碳纳米材料的应用现状及前景

由于碳纳米材料具有较高的比表面积和良好的融合性,所以碳纳米材料可以被用于电化学研究中。石墨、煤炭等碳源通过催化裂解、离子蒸发法可制备出碳纳米管,碳纳米管是一维纳米材料,它有着近乎完美的六边形结构,在力学、电学和化学方面有着特殊的性能,近年来,人们对碳纳米管的研究也越来越多,其广阔的应用前景也逐步展现;富勒烯作为碳的第三种同素异形体,由于其空间结构很像足球,也被人们称为“足球烯”,富勒烯具有很强的硬度、延展性,同时它还具有极好的导电性能。富勒烯自身的对称性决定了它具有非线性光学性质。在富勒烯中掺杂碱金属在一定条件下会产生超导电性,其电荷转移复合物有铁磁性而引起人们极大兴趣和关注;石墨烯内部碳原子的排列方式与石墨单原子层一样以  $sp$  杂化轨道成键,它的结构决定了它具有优良的导电和光学性能。同时,石墨烯的力学性能和热性能也非常突出,其应用前景非常广泛。

### 1.4.1 电化学及生物传感技术研究现状

电分析化学作为仪器分析的一个重要分支,以电化学的基本原理和实验技术为基础,依据物质的电化学性质及其变化规律来进行定性和定量分析。基于此,电分析化学与其他仪器分析技术相比具有以下的特点。

①分析速度快。电分析化学方法一般都具有快速的特点,如极谱分析法有时一次可以同时测定数种元素;试样预处理程序一般也比较简单。

②灵敏度高。电分析化学方法适用于痕量甚至超痕量组分的分析,如溶出伏安法、极谱催化波等都具有非常高的灵敏度,检测下限可达  $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③选择性好,这也是使分析快速和易于自动化的一个有利条件。

④所需试样的量较少,适用于进行微量操作,如超微电极,可直接刺入生物体内,测定细胞内原生质的组成,进行活体分析和监测。

⑤仪器简单,适用于在线分析。电分析化学方法的仪器设备较其他仪器分析法简单、小型化,价格也比较便宜,并易于实现自动化和连续分析,适用于生产过程中的在线分析。

⑥测定与应用范围广。电分析化学方法不仅能进行成分分析,也可用



于结构分析,如进行价态和形态分析;还可作为研究电极过程动力学、氧化还原过程、催化过程、有机电极过程、吸附现象等有力手段。

目前,电化学及生物传感技术在有机物、药物、无机离子等领域得到了广泛的应用,各种各样的电位型、电流型电化学传感技术被相继建立,部分离子型选择性电极也已得到了商品化应用。尤其值得一提的是,可直接检测电活性组分和借助电化学标记来检测非电活性组分的电流型传感技术受到了研究者的青睐,在过去的十几年里得到了蓬勃的发展。但是,随着人们生产生活的需求与日俱增,对于目标物的分析要求也越来越高,诸如通过对电活性分子的高性能传感技术,深入了解电活性物质的电子转移过程机制,为生命科学、医学诊断、药物开发等提供实验和理论研究依据。再者,针对实时、在线的分析目的,对于一些复杂的生命体系进行实时、在线等分析也需要高性能、高选择性的电化学生物传感技术的支撑。譬如,基于功能性核酸分子的特异性亲和识别作用的安培生物传感技术,对于高灵敏检测核酸与小分子的相互作用、小分子与蛋白质相互作用等具有非常重要的意义。

### 1.4.2 碳纳米材料与电化学传感技术的发展方向

碳纳米材料从形态、组分和性质等方面受到了科研工作者的热切关注,一系列关于碳纳米材料的制备、表征和应用的研究得到了蓬勃的发展。在化学、环境、医学和生命科学等领域,碳纳米材料通常被作为各类反应的催化剂或者催化剂载体而使用,这些应用与碳纳米材料的特殊结构和特异性能是分不开的。例如,碳纳米材料的表面效应,使其具有很大的比表面积以及表面原子数,化学活性很高,这可以有效地促进催化反应的进行,因此在一些反应中可直接作为催化剂使用。在电化学催化反应过程中,其直接表现为降低一些活性目标物的氧化或还原的过电位,展现出了优良的电催化行为。再者,由于纳米材料的尺寸与很多生物分子的尺寸相当,因此碳纳米材料可以作为生物物质或药物的载体,进入细胞体内,在药物释放、细胞标记等方面发挥了重要的作用。

起初,各种本征碳纳米材料被广泛应用于电化学及生物传感分析。如利用碳纳米管的直径小、表面能高、原子配位不足、表面原子活性高、易与周围的其他物质发生电子传递作用等特点,用碳纳米管修饰电极对多巴胺、肾上腺素、抗坏血酸等进行检测,发现碳纳米管对生物分子有很好的电催化和选择性作用,对上述生物分子活性中心的电子传递具有明显的促进作用。有序介孔碳因其特有的均一孔径结构、高的比表面积和良好的导电性,也常用作电极修饰剂,由介孔碳构建的修饰电极对多巴胺、抗坏血酸以及一些有